

界面制御技術を用いた電子部品洗浄の高性能化に関する研究

著者	宮本 誠
号	51
学位授与番号	3675
URL	http://hdl.handle.net/10097/37343

氏 名	みやもと まこと
授 与 学 位	宮 本 誠
学位授与年月日	博士(工学)
学位授与の根拠法規	平成18年9月13日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科(博士課程)電子工学専攻
指 導 教 員	界面制御技術を用いた電子部品洗浄の高性能化に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 伊藤 隆司
	主査 東北大学教授 伊藤 隆司 東北大学教授 坪内 和夫
	東北大学教授 須川 成利 東北大学客員教授 大見 忠弘
	(未来科学技術共同研究センター)
	東北大学助教授 小谷 光司

論 文 内 容 要 旨

エレクトロニクス分野の洗浄工程では、低コスト・低環境負荷の新たな洗浄プロセスが求められている。半導体、液晶、電子・機械部品の洗浄工程の共通課題は、大量有機汚染の除去ために大量の溶剤を用いることである。著者は、この課題を抜本的に解決するために、気液界面もしくは固液界面の現象を用いた有機汚染の効率的洗浄方法に関する研究を行った。その結果、マイクロバブルといわれる $100\mu\text{m}$ 以下の微細な気泡を用いた新たな低コスト・低環境負荷型洗浄方法を、電子・機械部品の油脂洗浄工程に対し実用化した。また半導体の CMP 洗浄工程および液晶用レジストの除去工程に対しても固液界面制御による有機汚染の効率的洗浄方法に関する指針を示した。本論文は、これらの研究成果をまとめたもので全文 7 章よりなる。以下に研究の視点と本論文の成果を纏める。なお第 1 章は序論、第 5 章は総括である。

○研究の視点

1) 電子・機械部品の油脂洗浄工程: 気体-液体界面制御として微細な気泡を用いた油脂の除去技術に関する研究(第 2 章から第 4 章)

大量の油脂を効率的に除去するため気泡のもつ特性に着目した。液体中に気泡を存在させることは、疎水場を作り出すことになり、気泡表面への油脂の吸着が期待される。気泡は浮力を有するので付着した油脂が気液界面に浮上、比重の関係から水面上に留まる。この特性を最大限に利用した洗浄技術を確立するためには、気泡を微細化させ、表面積を増大させることが重要となる。マイクロバブルは $100\mu\text{m}$ 以下の微細気泡であり、洗浄工程への適用を目的とした研究例は殆どない。そこで、高密度のマイクロバブルを用いた低環境負荷と高洗浄度を両立する油脂の洗浄に関する研究を行った。

2) 半導体の洗浄工程における CMP 後洗浄工程: 固体-液体界面制御として、界面活性剤と不活性ガスを用いた効率的な Low-k 膜の洗浄に関する研究 (第 5 章)

界面活性剤を用いて疎水性基板表面のぬれ性制御による効率的な洗浄方法を検討した。また、Low-k 膜のウォーターマークの課題に対しては、生成機構に関する検討を行うとともに、ウォー

ターマーク生成を効率的に抑制する方法に関する研究を行った。

3)液晶製造工程のレジスト除去工程：固体-液体界面制御として、高濃度・湿潤化オゾンガスを用いた高効率なレジスト除去方式に関する研究（第6章）

オゾンはそれ自身の強い酸化力によって有機物の高い反応性を持ちながらも、反応後にはそれが酸素に戻り無害化するという特性を有する。それゆえ環境負荷とランニングコストの低減が大いに期待できる。オゾンガス中に飽和水蒸気圧に相当する水分を含有させ、その湿潤化オゾンガスと基板との温度差による結露現象を利用した新しいレジスト除去方式に関する研究を行った。

次に第2章から第6章までの本研究の成果を以下に要約する。

○研究成果の要約

第2章では、洗浄に適した添加剤としてアルコール系化合物に対する検証を行った。気泡の合一抑制効果はメチレン鎖長(1~9)、OH基の位置・数などに大きく依存することを明らかにした。炭素数の増加に伴いアルコール分子が気泡表面に対し寝て吸着するので吸着断面積が増加し気泡表面で安定に存在することを明らかにした。検討したアルコール化合物中で1,6-ヘキサンジオールは低濃度および温水での気泡の合一抑制効果を示し、洗浄に適した添加剤の要求事項を全て満足する良好な添加剤であることを明らかにした。添加剤による気泡の合一抑制の発現機構を明らかにするため、独自の実験系を用いた気泡群の誘電率測定により検討した。その結果、添加剤存在下での気泡表面の拡散電気二重層の大きさを見積もることができた。さらに、誘電率の測定結果より熱力学的な気泡の安定化エネルギーを算出し、それが気泡径とよい相関を持つことを示した。アルコール化合物間での気泡径の違いは、電気二重層を形成する添加剤の吸着層の密度やアルコール分子の誘電率と複数の官能基(OH基)による価数の増加に基づくことを明らかにした。

第3章では、高速顕微ビデオカメラを用いて、気泡によって油脂が除去される現象を可視化し、気泡による工業用油脂の洗浄原理は、気泡表面への多層吸着と気泡による剥離であることを証明した。また、多種多様な工業用油脂および被洗浄物である部品の組合せからなる油脂の洗浄工程へのマイクロバブルの適用範囲を明らかにするため、油脂の粘性および部品表面の凹凸に着目した評価を行った。その結果、凹凸のないSiO₂に対して要求清浄度5μg/cm²を満たす油脂の粘性範囲は50mPa・sであり、実用化されている油脂の約80%の粘度に対応可能であることを明らかにした。マイクロバブル洗浄後の残渣分析から、基板上には油脂中のエステル化合物の化学吸着層が存在するために限界清浄度は1~2μg/cm²であることを示した。さらに洗浄および分析結果を基に、油脂の固体表面の吸着状態は、固体上に油性剤の吸着層があり、その上に中間層領域、さらにその上に油脂の層が存在する油脂の吸着モデルを示した。部品表面の凹凸に関しては、算術平均粗さRaを指標として、被洗浄物の最大粗さ0.25μmに対して5μg/cm²以下となる清浄度は10μg/cm²であり、実用的なプロセス温度(60℃)による油脂の粘度低減を考慮した場合、全体の約50%に対して適用可能であることを明らかにした。

第 4 章では、マイクロバブルを用いた洗浄プロセスの実用化のため、洗浄水の連続使用が必須であることから、油脂の分離除去性に着目した評価を実施した。液中に分散する油脂に対するマイクロバブルの除去能力の定式化ではモデル式を構築し、実験値とよい一致を示すとともに、油水分離能力を向上させるには、気泡径の縮小化や処理表面積の増大が重要であることを示した。また、油分濃度と固体表面への再付着密度の定量評価によって、固体表面への再付着密度を要求清浄度 $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下にするためには、液中の油分濃度を 40ppm に制御すべきであることを明らかにした。実用化検証として、150 個の多数部品の繰返し洗浄に対する評価を行い、繰返し回数に依存せず、油分濃度は 12~15ppm で一定であり、この高い油水分離作用に基づき連続的に要求清浄度をクリア可能なことを示した。アルカリ洗浄剤への代替を目的とした実用化検証を実施した結果、洗浄水の交換や添加剤を足すことなく 1 ヶ月以上にわたり要求清浄度をクリアした。ランニングコストは 1/20 であり、安全・環境の点からも大きなメリットを有することを確認した。

第 5 章では、疎水性 Low-k 膜の難洗浄性を克服する効率的な洗浄方法、およびウォーターマーク生成を抑制する効率的な乾燥方法に関する研究を行った。Low-k 膜の洗浄では接触角の減少に伴う液膜の増大に依存して SiOC 基板上の清浄度は指数的に向上することを示した。一方、液膜が Low-k 膜全面に形成された接触角以下では、界面活性剤の濃度増加は Low-k 膜表面の界面活性剤の吸着層を増大させ洗浄性に影響することを示した。従って、Low-k 膜の効率的洗浄のためには、ぬれ性向上のため界面活性剤を添加することが必須であること、しかもその添加濃度をウェハ全面の液膜形成のために必要な濃度程度に制御することが重要なことを明らかにした。SiO₂ 基板上のウォーターマーク生成に関しては、清浄な SiOC 基板への大気中での UPW リンスおよびスピンドライ処理のみでウォーターマークが生成してしまうことを見出した。その生成原因はスピン乾燥時に基板上に残留した微小水滴中への酸素の拡散による SiOC 表面の変化が主要因であることを示し、マイクロサンプリング法による FTIR 測定・解析によってウォーターマークの化学成分は、シリコン酸化物もしくはシリコン水和物であることを明らかにした。これらの結果を基に、窒素ガスを飽和レベルまで溶解させた窒素溶解水 (N₂-UPW) が酸素拡散を抑制可能であり、ウォーターマークの生成を効率的に抑制可能であることを明らかにした。

第 6 章では、LCD 用レジスト除去の要求条件 (除去速度: $1 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上、プロセス温度: 100°C 以下) を目指して、湿潤オゾンによる新規なレジスト除去方式に関する検討を行った。温度制御した温水にオゾンをバブリングして水蒸気濃度を調節し、レジスト上に (滴状) 結露する水量を制御する除去方式によって、オゾンガス濃度 10.7vol% ($230\text{g}/\text{m}^3$)、ガス流量 $2.0 \text{ L}/\text{min}$ 、基板温度 50°C の条件で、約 $1.2 \mu\text{m}/\text{min}$ のレジスト除去速度を得て、要求条件をクリア可能であることを確認した。湿潤オゾンを用いたレジスト除去方式では、レジスト上に形成される結露水の厚み (水蒸気濃度) を湿潤オゾンガスの温度 (T_w) と基板 (T_s) 間の温度差 ($T_w - T_s$) によって最適制御することが最重要であることを示した。さらに、湿潤化オゾン反応後のレジスト膜およびリンス水の分析によって、レジスト分子はオゾンによる部分酸化によってカルボニル化合物を生成、さらに加水分

解によってカルボン酸となって可溶化される反応機構を明らかにした。

以上のように、気液界面や固液界面を制御した界面制御技術を用いた電子部品洗浄の高機能化の研究を実施した結果、当初の目的を満足する一連の成果を得ることができた。

21世紀は環境の世紀とよばれ、益々エレクトロニクス分野の製造工程における環境負荷低減に対する取組みが重要となる。洗浄工程の中では、大量の有機汚染を除去するために大量の溶剤を消費している。本研究で示した界面制御技術を用いた洗浄方法、特に高密度マイクロバブルを用いた洗浄方法は、多大な表面積に基づく高い洗浄能力と高い油脂分離能力を特徴として、環境負荷低減、コスト削減効果が大いに期待できる新たな洗浄方法である。今後のエレクトロニクス分野の洗浄分野、ひいてはエレクトロニクス産業の技術進歩に大いに貢献すると確信する。

論文審査結果の要旨

エレクトロニクス分野の洗浄工程では、低コスト・低環境負荷に対応する新しい洗浄技術が求められている。特に、半導体・液晶・電子部品の洗浄工程においては、有機汚染の除去に用いる有機溶剤消費量を大幅に削減することが課題である。

著者は、この課題を抜本的に解決するために、気液界面もしくは固液界面の現象を用いた有機汚染の効率的洗浄技術に関する研究を行った。その結果、マイクロバブルといわれる $100\mu\text{m}$ 以下の微細な気泡を用いた新たな低コスト・低環境負荷型洗浄技術を開発し、この技術を電子・機械部品の油脂洗浄工程において実用化した。また、半導体の化学機械研磨の後洗浄工程および液晶用レジストの除去工程に対しても固液界面制御による有機汚染の効率的洗浄方法に関する指針を示した。本論文は、これらの研究成果をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、本研究の核となる高密度マイクロバブルの発生に適した添加剤に関する研究を行った。独自に開発した気泡群の誘電率の測定方法により、気泡径と気泡表面の拡散電気二重層に基づく安定化エネルギーとの関係を導き、気泡合一の抑制機構を明らかにした。そして、1-6 ヘキサンジオールが高密度マイクロバブルの発生に適した添加剤であることを提示した。

第3章では、高速顕微ビデオカメラを用いて、油脂への気泡の表面吸着と気泡による剥離作用である清浄化機構を明らかにした。油脂の除去性能のパラメータとして、油脂の粘度、被洗浄物表面の微細な凹凸の存在を抽出し、目標清浄度 ($5\mu\text{g}/\text{cm}^2$) と気泡径や洗浄水のレイノルズ数との関係を定量化した。開発したマイクロバブルを用いた洗浄技術が、多種多様な工業用油脂の50%以上に適用可能であることを明らかにした。

第4章では、マイクロバブルの実用化の重要課題である油水分離作用に関して、油水分離現象を定式化するとともに洗浄水中の油分管理濃度 (40ppm) を提示し、多数部品の繰返し洗浄が可能であることを確認した。量産洗浄工程における実用試験により、目標清浄度を1ヶ月以上維持可能で、ランニングコストは1/20以下であることを実証した。マイクロバブルを用いた新しい洗浄方法を提案し、溶剤レベルの清浄度を達成し、実用化したことは極めて大きな成果である。

第5章では、化学機械研磨した低誘電率(low-k)膜上に存在する研磨剤の効率的洗浄方法およびウォーターマークを抑制するための効率的乾燥方法に関する研究を行った。Low-k膜の清浄度と洗浄液とのぬれ性の関係を定量化し、界面活性剤を用いた効率的洗浄に関する指針を提示した。ウォーターマークの生成は、微小水滴中への酸素拡散によるシリコンの酸化物もしくは水和物の生成に起因することを明らかにした。さらに、飽和レベルの窒素溶解水がウォーターマークの効率的抑制に有効であることを示した。

第6章では、液晶用レジストの効率的除去方法に対して、オゾンガスを用いた処理方法に関する研究を行った。レジスト除去速度が $1\mu\text{m}/\text{分}$ 以上、プロセス温度が 100°C 以下の要求に対して、水蒸気を含有させた高濃度オゾンガスとレジスト塗布基板との温度差に起因する結露現象の制御によって、プロセス温度が 50°C で約 $1.2\mu\text{m}/\text{分}$ のレジスト除去速度を実現した。さらに、レジストの除去現象は、レジスト分子のオゾン酸化と加水分解による有機カルボン酸の生成によることを明らかにした。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、エレクトロニクス分野の洗浄工程の大きな課題である有機汚染の効率的除去に対して、界面制御技術を用いた新たな洗浄技術を確立したものであり、半導体プロセス工学および電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。